

(19) 日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1) 特許出願公開番号

特開平9-40590

(3) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl <sup>1</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 07 C 19/07		9546-4H	C 07 C 19/07	
C 07 B 63/00		7419-4H	C 07 B 63/00	A
C 07 C 27/28			C 07 C 27/28	
# C 07 C 47/09			47/09	
			53/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 7 四)

(21) 出願番号	特願平7-198290	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鶴塚町1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月8日	(72) 発明者	森本 好昭 新潟県新井市白山町2-5 白山社宅3-7

(72) 発明者 中山 裕之  
新潟県新井市白山町2-5 白山社宅2-2

(54) 【発明の名称】 アセトアルデヒドの分離除去方法

(57) 【要約】

【課題】 アセトアルデヒド、ヨウ化メチル及び水からなる混合液からアセトアルデヒドを効率的に分離除去することにある。又、メタノールのカルボニル化方法によって生成される酢酸の製造に際し、カルボニル化反応器に再循環するプロセス液中に含まれるアセトアルデヒドを容易に、十分に除去すると共に、効率的にヨウ化メチルと水を反応器に再循環することにある。

【解決手段】 5wt%以下のアセトアルデヒドを含み、酢酸メチル濃度10wt%以下、酢酸20~50wt%、ヨウ化メチル0.1~20wt%、水5~50wt%を含有する混合液を段数40段以上の蒸留塔を用い、塗流比10以上で蒸留することによって、アセトアルデヒドを効率的に除去する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 5wt%以下のアセトアルデヒドを含み、酢酸メチル濃度10wt%以下、酢酸20~50wt%、ヨウ化メチル0.1~20wt%、水5~50wt%を含有する混合液を段数40段以上の蒸留塔を用い、還流比10以上で蒸留することによってアセトアルデヒドを分離除去する方法。

【請求項2】 蒸留塔の塔頂部留出液の分液状態を維持し、該蒸留塔にヨウ化メチルを主成分とする下相、あるいは水を主成分とする上相の少なくとも一方を還流させることを特徴とする請求項1記載のアセトアルデヒドを分離除去する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水を主成分とし、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル、酢酸メチル、酢酸を含む混合液からアセトアルデヒドとヨウ化メチルを効率的に分離する方法に関する。

【0002】 さらに、本発明はメタノールのカルボニル化方法によって形成される酢酸の精製に好適に利用できる。

【0003】 酢酸は、酢酸エステル類、無水酢酸、酢酸ビニル、テレフタル酸の原料として大量に用いられ高分子工業、化学工業をはじめ、多くの産業に必要な基本的な化合物である。

## 【0004】

【従来の技術】 アセトアルデヒドとヨウ化メチルからなる混合液から、アセトアルデヒドとヨウ化メチルを蒸留分離する方法は数多く知られているが、多くの場合に複雑で多大な困難が伴う。なぜならば、アセトアルデヒドとヨウ化メチルは沸点が近く、実際上、單なる蒸留のみでは相互に分別できないという欠点を有しているからである。この欠点を克服すべく、例えば特公平2-39490号公報や特公平3-51696号公報には、常圧下に25~55°Cの沸点をもつ炭化水素とアセトアルデヒドの共沸を利用して、アセトアルデヒド共沸物をヨウ化メチルから蒸留分離し、アセトアルデヒド共沸物に水を加えることで、アセトアルデヒドを含む水相と炭化水素相を分離させたあとに、該炭化水素相を再び前記共沸蒸留に供給するプロセスが紹介されている。本プロセスによれば、アセトアルデヒド共沸物の沸点が著しく低いために当該蒸留が高圧条件、あるいは低温冷却水を必要とし、設備上、操作上コストが高くなることの他に、上記ヨウ化メチルへの炭化水素の混入が避けられず、例えば当該ヨウ化メチルをカルボニル化反応工程に循環しようする場合には、さらなる精製工程が必要となるという欠点がある。

【0005】 さらに、特開昭60-226839号公報にはアセトアルデヒドの蒸留分離方法が提案されている。本方法

は、エチレンからワッカー法により製造されたアセトアルデヒドの分離精製方法に関するものである。具体的にはアセトアルデヒドを水から蒸留分離する際に、当該蒸留塔内に於けるバラアルデヒドの生成抑制を目的とし、当該蒸留塔に水を供給することを提案するものである。本方法は、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル及び水からなる混合液からアセトアルデヒドを分離除去する場合には適当ではない。一方、酢酸の工業的な製造方法は種々知られているが、水の存在下にロジウムをはじめとする周期律表第8族金属触媒とヨウ化メチルを用いて、メタノールと一酸化炭素を連続的に反応させる方法が、現在広く採用されている工業的な酢酸製造法である（特公昭47-3334号公報）。

【0006】 R. T. Eby及びT. C. SingletaryによるApplied Industrial Catalysts、第一巻、1983年に記載のロジウム触媒を用いたメタノールカルボニル化による酢酸製造法によれば、粗酢酸生成物は次に示す連続する3つの蒸留工程で精製される。すなわち、（1）塔頂部低沸点成分及び塔底部高沸点成分をカルボニル化反応器へ循環するために、塔の側流粗酢酸から分離する、低沸点成分分離塔、（2）前塔の側流粗酢酸から、水分を分離し、分離した水分をカルボニル化反応器へ循環するための脱水塔、（3）副生プロピオン酸を、乾燥酢酸から分離するための脱高沸塔である。この種の方法においては、反応系中でアセトアルデヒドをはじめとするカルボニル不純物が、わずかに副生し、上記、低沸点成分分離塔の塔頂部に濃縮、反応器に循環される（特開平4-266843号公報）。

【0007】 一方、このメタノールカルボニル化法により得られる酢酸中に含まれる不純物は、具体的には、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物とヨウ化ヘキシルなどの有機ヨウ素化合物であることが知られている（特開平1-211548号公報、特公平5-21031号公報）。さらに、これら微量不純物の大部分が、反応中に発生するアセトアルデヒドに起因するものであることに注目し、プロセス内でアセトアルデヒドが濃縮している液から、反応によりアセトアルデヒドを分離除去することで、製品酢酸中の微量不純物を低下させるという方法も提案されている（特開平4-266843号公報）。本方法は、アルデヒドを微量含むヨウ化メチル相にヒドロキシルアミン水溶液を加え、アルデヒドをオキシムに変換し分離除去するものである。本方法によれば、アルデヒドのオキシムへの変換反応に伴い副生するニトリルとヨウ化メチルの分離が困難なため、例えば当該ヨウ化メチルをカルボニル化反応工程に循環使用する場合には、カルボニル化反応工程でニトリルが蓄積し、カルボニル化反応の触媒が失活するという欠点がある。

【0008】 すなわち、ここに示した従来技術によれ

は、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル及び水からなる混合液からアセトアルデヒドを分離除去するに際し、複雑なプロセスが必要となる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル及び水からなる混合液からアセトアルデヒドを効率的に分離除去することにある。

【0010】さらに、本発明の2つ目の目的は、メタノールのカルボニル化方法によって生成される酢酸の製造に際し、カルボニル化反応器に再循環するプロセス液中に含まれるアセトアルデヒドを容易に、十分に除去すると共に、効率的にヨウ化メチルと水を反応器に再循環することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成するために観察検討した結果、5wt%以下のアセトアルデヒドを含み、酢酸メチル濃度10wt%以下、酢酸20~50wt%、ヨウ化メチル0.1~2.0wt%、水5~50wt%を含有する混合液を段数40段以上の蒸留塔を用い、還流比10以上で蒸留すれば最も効果的にアセトアルデヒドを分離除去し得ることを見いだし、本発明に至った。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の処理を受けるアセトアルデヒド、ヨウ化メチルを含む混合液を提供する反応の一例として、メタノールカルボニル化による酢酸製造プロセスについて説明する。

【0013】メタノールカルボニル化による酢酸製造プロセスでは、第8族金属触媒として、ロジウム触媒、パラジウム触媒、モリブデン触媒、ニッケル触媒等が用いられる。また、コバルト、イリジウム、白金、オスミウムおよびルテニウムからなる群から選ばれる1種以上の化合物を含有する化合物も触媒として利用できる。触媒は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記触媒の中でもロジウム触媒がより好適に用いられる。ロジウム触媒の使用形態としては、反応条件下に可溶性であって、反応系内でロジウムカルボニル錯体種を形成し得るものであればどのようなものでもかまわない。本発明のロジウム成分の非限定的例としては、 $RhX_3$  (式中X=C1, Br, I),  $RhX_3 \cdot 3H_2O$  (式中X=C1, Br, I),  $Rh_2(CO)_4$ ,  $Rh(CO)_3X[(C_6H_5)_3M]$ , (式中X=C1, Br, I, M=P, As, Sb),  $Rh(CO)_2X[(C_6H_5)_3M]$  (式中X=C1, Br, I, M=P, As, Sb),  $HRh(CO)[(C_6H_5)_3P]$ ,  $[Rh(C_2H_5)_2Cl]_2$ ,  $K \cdot Rh_2X_2(SnX_3)$ , (式中X=C1, Br, I) 及び特公昭47-3334号公報記載のロジウム成分などが挙げられる。反応液中のロジウムの濃度は、200~1,000ppm、好ましくは300~600ppmである。

である。本発明においては、とくに低水分下のロジウム触媒の安定化と助触媒としてヨウ化物塩が添加される。このヨウ化物塩は反応液中で、ヨウ素イオンを発生するものであればいかなるものであってもよい。例を挙げるならばLiI, NaI, KI, RbI, CsIのようなアルカリ金属ヨウ化物塩、 $BeI_2$ ,  $MgI_2$ ,  $CaI_2$ 等のアルカリ土類金属ヨウ化物塩、 $Bi_3$ ,  $AI_3$ 等のアルミニウム族金属ヨウ化物塩等がある。又、金属ヨウ化物塩以外に有機物ヨウ化物塩でもよく、例えば、4級ホスホニウムヨウ化物 (トリプチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのヨウ化メチル付加物またはヨウ化水素付加物等)、4級アンモニウムヨウ化物塩 (3級アミン、ピリジン類、イミダゾール類、イミドなどのヨウ化メチル付加物またはヨウ化水素付加物等)等が挙げられる。特にシナなどのアルカリ金属ヨウ化物塩が好ましい。ヨウ化物塩の使用量は、反応液中いずれもヨウ化物イオンとして0.07~2.5モル/リットルであり、好ましくは0.25~1.5モル/リットルとなる添加量が良い。本発明においてヨウ化メチルは触媒促進剤として使用され、反応液中5~20wt%、好ましくは12~16wt%存在させる。また反応液中の水分濃度は15wt%以下、好ましくは8wt%以下、さらに好ましくは5wt%以下である。また、反応は連続反応であるので、原料メタノールと酢酸が反応して生成する酢酸メチルが0.1~3.0wt%、好ましくは0.5~5wt%存在しており、反応液中、残りの成分は、生成物でもありかつ反応溶媒でもある酢酸である。

【0014】メタノールカルボニル化の典型的な反応温度は約150~250°Cであり、約180~220°Cの温度範囲が好ましい。全反応圧は反応器中に含まれる液体成分の蒸気圧と一酸化炭素分圧、水素分圧のために、約15~40気圧の範囲に制御される。

【0015】以下、本発明を用いた酢酸製造プロセスの一例を図面に基づいて説明する。

【0016】図1はメタノールのカルボニル化によって、酢酸を製造する際に用いられる反応-酢酸回収系を示すフロー図の一例である。また、図2は本発明によるアセトアルデヒド除去のための蒸留フロー図である。

【0017】触媒、助触媒、触媒安定剤、反応促進剤の存在下にカルボニル化反応して得られた反応粗液は、反応器(1)から引き出されフラッシュ領域(2)に導入される。フラッシュ領域(2)は好適には、カルボニル化反応圧力未満の圧力、典型的には1~6気圧の圧力に維持される。フラッシュ領域は加熱、冷却または加熱冷却しないで制御され、100~160°Cの温度に保持される。

【0018】フラッシュ領域(2)で蒸発しない触媒成分を含む触媒循環液は、そのまま、あるいは必要に応じて水素や一酸化炭素で処理されてカルボニル化反応器

(1) に循環される。フラッシュ領域(2) で蒸発した蒸気区分は、蒸気及び/又は液体として前述した低沸点成分分離塔である第一の蒸留領域(3) に供給される。第一の蒸留領域(3) は好適にはフラッシュ領域(2) とほぼ同一の圧力で運転されるが、更に高い、又は低い圧力で運転することも可能である。第一の蒸留領域(3) の運転温度は、供給される成分組成や運転圧力、段数や還流比によって適宜選択される。

【0019】第一の蒸留領域(3) の底部あるいは底部近くの側面からライン(4) により取り出される精製酢酸は、当業者に自明の方法、つまり、脱水、脱高沸等を経て更に精製される。主としてヨウ化メチルと酢酸メチルの他に若干の水と酢酸を含む、第一の蒸留領域(3) の塔頂部からの留出ガス(5) は、冷却凝縮後ライン(8) を介してカルボニル化反応器(1) に再循環される。塔頂部からの留出ガス(5) は凝縮すると、2つの液相に分液するよう維持する。ヨウ化メチルを主成分とする下相(6) はヨウ化メチルの他に若干の酢酸メチルと酢酸を含み、水を主成分とする上相(7) は水の他に酢酸及び若干の酢酸メチルを含む。アセトアルデヒドの下相(6) への溶解度に比べ、上相(7) への溶解度は著しく高い。

【0020】第一の蒸留領域(3) の塔頂部留出液の上相(7) は第二の蒸留領域に供給され、本発明によるアセトアルデヒドの蒸留分離が実施される。本発明による、第二の蒸留領域でのアセトアルデヒドの蒸留分離方法を、以下、図2を用いて説明する。

【0021】第一の蒸留領域(3) の塔頂部留出液の上相(7) は第二の蒸留領域(9) に供給される。第二の蒸留領域(9) では、その塔頂部からの留出ガス(10) を凝縮させると2つの相に分液することができる。分液しない場合は、第二の蒸留領域(9) には塔頂部留出液の少なくとも一部を還流させるが、分液する場合は、ヨウ化メチルを主成分とする下相(11)、水を主成分とする上相(12) の少なくとも一方を還流させるのが好ましい。

【0022】カルボニル化反応器(1) には、第二の蒸留領域(9) の塔底液(13) の少なくとも一部と、塔頂部留出液、あるいは塔頂部留出液の下相(11) の少なくとも一部が、ライン(8) を介して再循環される。塔頂部留出液の上相(12) には、第二の蒸留領域(9) に供給されたアセトアルデヒドが濃縮されている上、含まれているヨウ化メチルの量が微量なので、さらなる分離精製やプロセス内への再循環を考えることなく、そのまま全量廃棄してもよい。必要なならば、第二の蒸留領域(9) の塔頂部留出液の上相(12) の少なくとも一部を、第三の蒸留領域(14) に供給し、第三の蒸留領域(14) の塔頂部留出液(15) からアセトアルデヒドをガス(16) 及び/又は液(17) として分離除去しても良い。この場合、第三の蒸留領域(1)

4) の塔底液(18) の少なくとも一部を、ライン(8) を介してカルボニル化反応器(1) に再循環してもよいし、前記第一の蒸留領域(3)、第二の蒸留領域(9) などプロセス内の適当な場所に再循環してもよい。

【0023】第二の蒸留領域(9) に供給される、第一の蒸留領域(3) の塔頂部留出液の上相(7) は、5wt%以下のアセトアルデヒドを含み、ヨウ化メチル濃度0.1~20wt%、酢酸メチル濃度10wt%、酢酸濃度20~50wt%、水濃度5~50wt%からなる。

【0024】第二の蒸留領域(9) に用いられる蒸留塔の段数は実段数で40段以上あればよい。好ましくは実段60~90段の蒸留塔が用いられる。第二の蒸留領域(9) への還流液には、塔頂部留出液、あるいは塔頂部留出液の下相(11)、上相(12) の少なくとも一方が用いられ、その還流比は10以上である。第二の蒸留領域(9) は好適には1~10気圧の圧力、さらに好ましくは1~5気圧に維持される。第二の蒸留領域(9) の制御圧力が低い程、蒸留塔の規模が大きくなる上、蒸留塔塔頂部からの留出ガスの冷却に要するエネルギーが膨大になる。逆に、第二の蒸留領域(9) の制御圧力が高いほど、蒸留塔リボイラーでの加熱に要するエネルギーが膨大になる。

【0025】なお必要に応じ、第二の蒸留領域、及び/又は第三の蒸留領域の適当な場所にアルコールを供給してもよい。この場合、使用されるアルコールはメタノール、エタノール、プロパンノール等の脂環式アルコール、フェノール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール、エチレングリコール等の多価アルコールなど、どのようなアルコールでも用いられるが、好ましくは原料としても用いられるメタノールである。これらのアルコールは、メタアルデヒド、バラアルデヒドの発生を抑制、及び/又は、発生したこれらの不純物の溶解度を改善する。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル及び水からなる混合液からアセトアルデヒドを効率的に分離除去することができる。

【0027】さらに、メタノールカルボニル化法による酢酸の製造において、カルボニル化反応器中のアセトアルデヒド濃度を低減することができ、従来より酢酸中に含まれる不純物として知られているアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル不純物とヨウ化ヘキシルなどの有機ヨウ素化合物の濃度を著しく低減できる。また、プロピオン酸の副生量を著しく低減でき、場合によっては、従来必要とされていた脱高沸塔を簡略化、小規模化、あるいは、省略することができる。すなわち、本発明によれば、従来到底達成できなかった高品質の酢酸を得ること

ができる。

## 【0028】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 【0029】

仕込液組成：ヨウ化メチル	90.4 wt%
酢酸メチル	4.5 wt%
酢酸	4.6 wt%
水	0.4 wt%
アセトアルデヒド	670 ppm
蒸留条件：塔圧	3.4気圧(塔底部)
塔頂部還流液温度	40°C
還流比	183
仕込量	100部
抜き取り量	塔頂から1.43部 塔底から9.96部
塔頂液組成：ヨウ化メチル	80.9 wt%
酢酸メチル	2.9 wt%
酢酸	N. D.
水	1.4 wt%
アセトアルデヒド	14.8 wt%
塔底液組成：ヨウ化メチル	90.5 wt%
酢酸メチル	4.5 wt%
酢酸	4.6 wt%
水	0.4 wt%
アセトアルデヒド	40 ppm

本蒸留方法によれば、本蒸留塔でのアセトアルデヒド除去率が9.5%と高いものの、アセトアルデヒドの留出量自身が0.06部と非常に少ない上に、アセトアルデヒド留出量に対するヨウ化メチル留出量の比(ヨウ化メチル留出量/アセトアルデヒド除去量)が5.5と非常に高いことがわかる。

## 【0031】

仕込液組成：ヨウ化メチル	12.7 wt%
酢酸メチル	5.1 wt%
酢酸	42.5 wt%
水	39.5 wt%
アセトアルデヒド	2300 ppm
蒸留条件：塔圧	3.4気圧(塔底部)
塔頂部還流液温度	40°C
還流比	183
仕込量	100部
抜き取り量	塔頂から1.43部 塔底から9.96部
塔頂液組成：ヨウ化メチル	68.4 wt%
酢酸メチル	0.9 wt%
酢酸	N. D.
水	0.7 wt%
アセトアルデヒド	29.9 wt%

※

\* 【比較例1】アセトアルデヒドを670 ppm含有する、第一の蒸留領域(3)の塔頂部留出液の下組(6)に相当するモデル液を調整し、内径40mm、実段80段のオールダーショウ蒸留塔を用い、第二の蒸留領域(9)での蒸留を行った。蒸留条件を以下に示す。

## \* 【0030】

仕込液組成：ヨウ化メチル	90.4 wt%
酢酸メチル	4.5 wt%
酢酸	4.6 wt%
水	0.4 wt%
アセトアルデヒド	670 ppm
蒸留条件：塔圧	3.4気圧(塔底部)
塔頂部還流液温度	40°C
還流比	183
仕込量	100部
抜き取り量	塔頂から1.43部 塔底から9.96部
塔頂液組成：ヨウ化メチル	80.9 wt%
酢酸メチル	2.9 wt%
酢酸	N. D.
水	1.4 wt%
アセトアルデヒド	14.8 wt%

\* 【実施例1】アセトアルデヒドを2300 ppm含有する、第一の蒸留領域(3)の塔頂部留出液の上組(7)に相当するモデル液を調整し、内径40mm、実段80段のオールダーショウ蒸留塔を用い、第二の蒸留領域(9)での蒸留を行った。蒸留条件を以下に示す。

## 【0032】

塔底液組成：ヨウ化メチル	12.4 wt%
酢酸メチル	5.1 wt%
酢酸	42.7 wt%
水	39.7 wt%
アセトアルデヒド	0.1 wt%

本蒸留方法によれば、本蒸留塔でのアセトアルデヒド除去率が5.6%と低くなるものの、アセトアルデヒド留出量自身が0.13部にまで高めることができ、アセトアルデヒド留出量に対するヨウ化メチル留出量の比（ヨウ化メチルロス量/アセトアルデヒド除去量）が2.3にまで低減できる。

【0033】すなわち、アセトアルデヒド除去に際し、第二の蒸留領域（9）の仕込液として、第一の蒸留領域（3）の塔頂部留出液の上相（7）を用いる（実施例1）の方が、第一の蒸留領域（3）の塔頂部留出液の下\*

仕込液組成：ヨウ化メチル	12.7 wt%
酢酸メチル	5.1 wt%
酢酸	42.5 wt%
水	39.5 wt%
アセトアルデヒド	2300 ppm

蒸留条件：塔圧

塔頂部還流液温度

還流比

仕込量

抜き取り量

3.4気圧（塔底部）  
40°C  
下相のみ還流、下相還流比24.5  
100部  
塔頂上相から 3.1部（全留出）  
塔頂下相から 6.3部（留出）  
+ 15.4部（還流）  
塔底から 9.0.6部

塔頂液組成：ヨウ化メチル

（上相） 酢酸メチル	1.2 wt%
酢酸	15.8 wt%
水	77.4 wt%
アセトアルデヒド	3.8 wt%

塔頂液組成：ヨウ化メチル

（下相） 酢酸メチル	5.0 wt%
酢酸	0.1 wt%
水	0.1 wt%
アセトアルデヒド	1.4 wt%

塔底液組成：ヨウ化メチル

酢酸メチル	5.2 wt%
酢酸	46.4 wt%
水	40.9 wt%
アセトアルデヒド	210 ppm

本蒸留方法によれば、塔頂部上相からのアセトアルデヒド留出量が0.12部となり、第二の蒸留領域（9）の塔頂部留出液の上相（12）中に含まれるアセトアルデヒド量に対するヨウ化メチル量の比（ヨウ化メチルロス量/アセトアルデヒド除去量）が0.1にまで低減できる。

【0036】すなわち、アセトアルデヒド除去に際し、

\*相（6）を用いる（比較例1）よりもアセトアルデヒドの系外除去量が多い上に、ヨウ化メチルの同伴ロス量を少なくてできる。

【0034】

10 【実施例2】アセトアルデヒドを2300 ppm含有する、第一の蒸留領域（3）の塔頂部留出液の上相（7）に相当するモデル液を調整し、内径40mm、実段80段のオールダーショウ蒸留塔を用い、第二の蒸留領域（9）での蒸留を行った。蒸留条件を以下に示す。

【0035】

12.7 wt%  
5.1 wt%  
42.5 wt%  
39.5 wt%  
2300 ppm  
3.4気圧（塔底部）  
40°C  
下相のみ還流、下相還流比24.5  
100部  
塔頂上相から 3.1部（全留出）  
塔頂下相から 6.3部（留出）  
+ 15.4部（還流）  
塔底から 9.0.6部

1.9 wt%  
1.2 wt%  
15.8 wt%  
77.4 wt%  
3.8 wt%  
93.4 wt%  
5.0 wt%  
0.1 wt%  
0.1 wt%  
1.4 wt%  
7.5 wt%  
5.2 wt%  
46.4 wt%  
40.9 wt%  
210 ppm

第二の蒸留領域（9）の仕込液として、第一の蒸留領域（3）の塔頂部留出液の上相（7）を用い、かつ、第二の蒸留領域（9）では下相還流を行った場合、還流比を低く抑えながらアセトアルデヒドとヨウ化メチルを効率的に分離できる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】メタノールのカルボニル化方法によって、酢酸

11

を製造するに際し用いられる反応-酢酸回収系を示すフロー図の一例である。

【図2】本発明によるアセトアルデヒド除去の蒸留フロー図である。

### 【符号の説明】

1 反應器

## 2 フラッシュ領域

\* 3

4 ~ 8

10~13

\*

## 第一の蒸留領域

## ライン(配管)

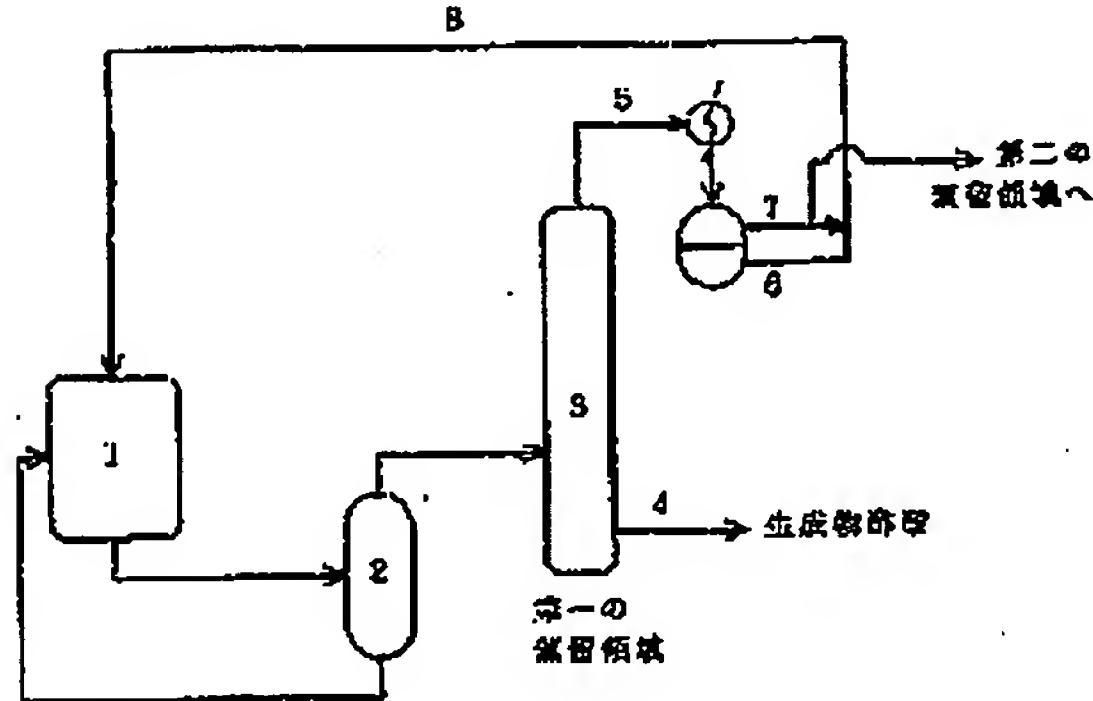
## 第二の蒸留領域

## ライン(配管)

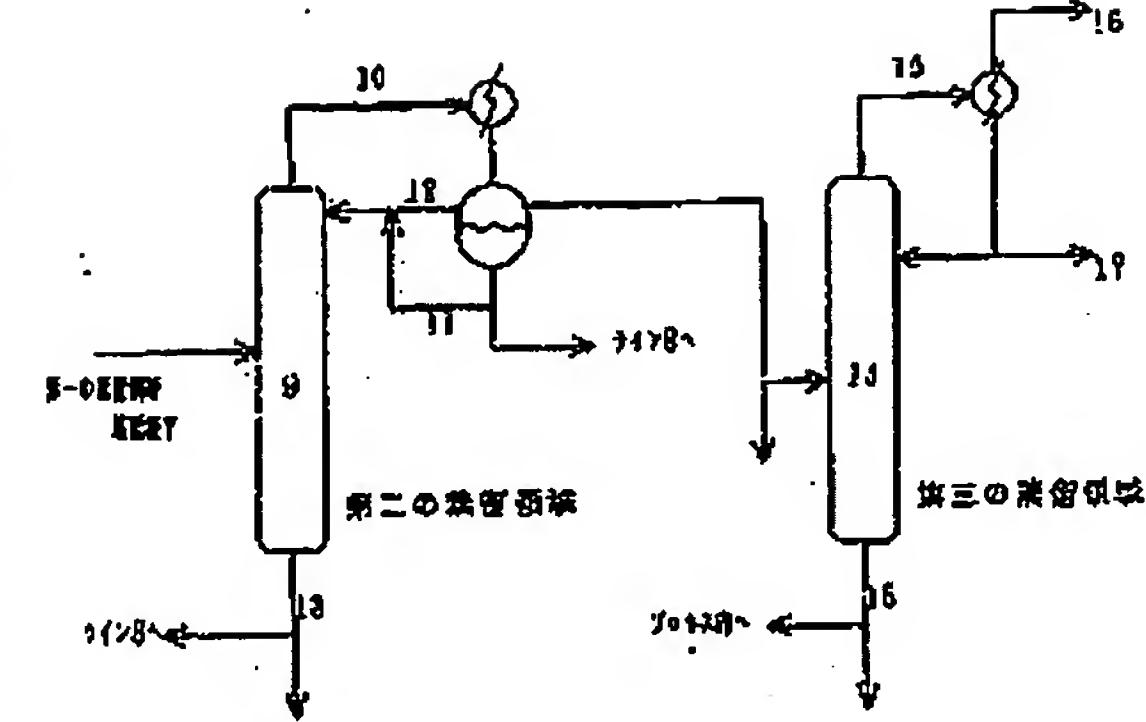
### 第三の蒸留領域

## ライン(配管)

[ 四 ]



[図2]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] How to carry out separation removal of the acetaldehyde by distilling the mixed liquor containing water 5 - 50wt% with ten or more reflux ratios methyl-iodide 0.1 - 20wt% using the distilling column of 40 or more steps of number of stageses including the acetaldehyde not more than 5wt% less than [ methyl-acetate concentration 10wt% ] and acetic-acid 20 - 50wt%.

[Claim 2] How to carry out separation removal of the acetaldehyde according to claim 1 characterized by making either [ at least ] the lower phase which maintains the liquid separation condition of the overhead section distillate of a distilling column, and uses a methyl iodide as a principal component in this distilling column, or the upper phase which uses water as a principal component flow back.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention uses water as a principal component, and relates to the approach of separating an acetaldehyde and a methyl iodide efficiently, from the mixed liquor containing an acetaldehyde, a methyl iodide, methyl acetate, and an acetic acid.

[0002] Furthermore, this invention can be used suitable for purification of the acetic acid formed by the carbonylation approach of a methanol.

[0003] An acetic acid is used in large quantities as a raw material of acetic ester, an acetic anhydride, vinyl acetate, and a terephthalic acid, begins macromolecule industry and the chemical industry, and is a fundamental compound required for much industry.

#### [0004]

[Description of the Prior Art] Although many approaches of carrying out distillation separation of an acetaldehyde and the methyl iodide are learned from the mixed liquor which consists of an acetaldehyde and a methyl iodide, in many cases, complicated and great difficulty follows. An acetaldehyde and a methyl iodide are because the boiling point has in practice near and the fault that it cannot classify mutually, only by mere distillation. The azeotropy of the hydrocarbon which has the 25-55-degree C boiling point under ordinary pressure, and an acetaldehyde is used, distillation separation of the acetaldehyde azeotrope is carried out from a methyl iodide, and after making JP,2-39490,B and JP,3-51696,B separate the aqueous phase and hydrocarbon phase containing an acetaldehyde by adding water to the acetaldehyde azeotrope, the process which supplies this hydrocarbon phase to said azeotropic distillation again is introduced to them, in order to conquer this fault. According to this process, in [ which the distillation concerned needs high-pressure conditions or low-temperature cooling water since the boiling point of the acetaldehyde azeotrope is remarkable and low, mixing of the hydrocarbon to the above-mentioned methyl iodide other than actuation top cost becoming high is not avoided on a facility, for example, will circulate through the methyl iodide concerned at a carbonylation reaction process ] carrying out, there is a fault that the further purification process is needed.

[0005] Furthermore, the distillation separation approach of the acetaldehyde from mixed liquor which consists of an acetaldehyde and water is proposed by JP,60-226839,A. This approach is related with the separation purification approach of the acetaldehyde manufactured by the Wacker process from ethylene. In case distillation separation of the acetaldehyde is specifically carried out from water, it proposes supplying water to the distilling column concerned for the purpose of generation control of the paraldehyde in the distilling column concerned. This approach is not suitable when carrying out separation removal of the acetaldehyde from the mixed liquor which consists of an acetaldehyde, a methyl iodide, and water. On the other hand, although various the industrial manufacture approaches of an acetic acid are learned, the approach to which use the 8th group metal catalyst of a periodic table and methyl iodides including a rhodium for the bottom of existence of water, and a methanol and a carbon monoxide are made to react continuously is a industrial acetic-acid manufacturing method adopted widely now (JP,47-3334,B).

[0006] R.T. Applied by Eby and T.C.Singleton Industrial According to the acetic-acid manufacturing method by Catalysis, the first volume, and the methanol carbonylation using the rhodium catalyst of a publication 1983, a rough acetic-acid product is refined by three continuous distillation processes shown below. namely, the low-

boiling point segregation separated from the side stream rough acetic acid of a column since it circulates through a (1) overhead section low-boiling point component and a bottom section high-boiling point component to a carbonylation reactor -- a column and (2) -- front -- the dehigh-boiling for separating the dehydrating tower for circulating through the moisture which separated moisture and was separated from the side stream rough acetic acid of a column to a carbonylation reactor, and (3) byproduction propionic acid from a desiccation acetic acid -- it is a column. this kind of approach -- setting -- the inside of the system of reaction -- carbonyl impurities including an acetaldehyde -- small -- a byproduction -- carrying out -- the above and low-boiling point segregation -- it circulates to concentration and a reactor at the overhead section of a column (JP,4-266843,A).

[0007] It is known that the impurities contained on the other hand in the acetic acid obtained by this methanol carbonylating method are specifically carbonyl compounds, such as an acetaldehyde, a crotonaldehyde, and 2-ethyl crotonaldehyde, and organic iodine compounds, such as hexyl iodide, (JP,1-211548,A, JP,5-21031,B). Furthermore, paying attention to being that to which the greater part of these minute impurities originate in the acetaldehyde generated during a reaction, the method of reducing the minute impurities in a product acetic acid is also proposed by carrying out separation removal of the acetaldehyde by the reaction from the liquid which the acetaldehyde has condensed in a process (JP,4-266843,A). This approach adds a hydroxylamine water solution for an aldehyde to a minute amount \*\*\* methyl-iodide phase, changes an aldehyde into an oxime and carries out separation removal. Since the separation of nitril and a methyl iodide which carries out a byproduction with the conversion reaction to the oxime of an aldehyde is difficult according to this approach, for example, in carrying out the cyclic use of waste water of the methyl iodide concerned to a carbonylation reaction process, nitril is accumulated at a carbonylation reaction process and there is a fault that the catalyst of a carbonylation reaction deactivates.

[0008] That is, according to the conventional technique shown here, it faces carrying out separation removal of the acetaldehyde from the mixed liquor which consists of an acetaldehyde, a methyl iodide, and water, and a complicated process is needed.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is from the mixed liquor which consists of an acetaldehyde, a methyl iodide, and water to carry out separation removal of the acetaldehyde efficiently.

[0010] Furthermore, the 2nd purpose of this invention is to recycle a methyl iodide and water in a reactor efficiently while fully removing easily the acetaldehyde contained in the process liquid recycled in a carbonylation reactor on the occasion of manufacture of the acetic acid generated by the carbonylation approach of a methanol.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention person etc. found out that separation removal of the acetaldehyde could be carried out most effectively, when distilling the mixed liquor containing water 5 - 50wt% with ten or more reflux ratios methyl-iodide 0.1 - 20wt% using the distilling column of 40 or more steps of number of stageses including the acetaldehyde not more than 5wt% less than [ methyl-acetate concentration 10wt% ] and acetic-acid 20 - 50wt%, and resulted in this invention.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The acetic-acid manufacture process by methanol carbonylation is explained as an example of a reaction which offers the acetaldehyde which receives processing of this invention in below, and the mixed liquor containing a methyl iodide.

[0013] In the acetic-acid manufacture process by methanol carbonylation, a rhodium catalyst, a palladium catalyst, a molybdenum catalyst, a nickel catalyst, etc. are used as an 8th group metal catalyst. Moreover, the compound containing one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of cobalt, iridium, platinum, an osmium, and a ruthenium can also be used as a catalyst. Only one sort may be used for a catalyst and may be used for it combining two or more sorts. A rhodium catalyst is more suitably used also in said catalyst. As long as it is fusibility and can form a rhodium carbonyl complex kind in the bottom of a reaction condition in the system of reaction as a use gestalt of a rhodium catalyst, what kind of thing may be used. As an

un-restrictive example of the rhodium component of this invention  $\text{RhX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  [ in a formula ],  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ),  $\text{RhX}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  among a formula)  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ , and  $\text{Rh}_2(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  among a formula)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}] \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{M}=\text{P}$ ,  $\text{As}$  and  $\text{Sb}$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}$   $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}]$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  among a formula) A rhodium component  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{M}=\text{P}$ ,  $\text{As}$  and  $\text{Sb}$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})_3$ ,  $2, \text{K}_4\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{SnX}_3)_4$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  in a formula,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ), and given in JP,47-3334,B etc. is mentioned (C2H4). 200-1,000 ppm of concentration of the rhodium in reaction mixture are 300-600 ppm preferably. Especially in this invention, an iodide salt is added as stabilization and the co-catalyst of the rhodium catalyst under a low-water-flow part. As long as this iodide salt generates iodine ion in reaction mixture, it may be what kind of thing. If an example is given, there is an aluminium group metal iodide salt of an alkali-metal iodide salt like  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{RbI}$ , and  $\text{CsI}$ ,  $\text{BeI}_2$  and  $\text{MgI}_2$ , the alkaline-earth-metal iodide salt of  $\text{CaI}_2$  grade,  $\text{Bi}_3$ , and  $\text{AlI}_3$  grade etc. Moreover, in addition to a metal iodide salt, an organic substance iodide salt is sufficient, for example, the 4th class phosphonium iodides (a methyl-iodide addition product or hydrogen iodide addition products, such as tributyl phosphine and triphenyl phosphine etc.), the 4th class ammonium iodide salts (a methyl-iodide addition product or hydrogen iodide addition products, such as tertiary amine, pyridines, imidazole derivatives, and imide etc.), etc. are mentioned. Alkali-metal iodide salts, such as  $\text{LiI}$ , are especially desirable. Among reaction mixture, all are 0.07-2.5 mols/l. as iodide ion, and the amount of the iodide salt used has the good addition which becomes in 1. and 0.25-1.5 mols /preferably: in this invention, a methyl iodide is used as a catalyst accelerator -- having -- 5 in reaction mixture - 20wt% -- desirable -- 12 - 16wt% -- it is made to exist moreover, the moisture concentration in reaction mixture -- less than [ 15wt% ] -- desirable -- less than [ 8wt% ] -- it is less than [ 5wt% ] still more preferably. moreover, the methyl acetate which a raw material methanol and an acetic acid react and is generated since a reaction is a successive reaction -- 0.1 - 30wt% -- desirable -- 0.5 - 5wt% -- it exists and the remaining components are acetic acids which are also products and are also reaction solvents among reaction mixture.

[0014] The typical reaction temperature of a methanol carbonylation is about 150-250 degrees C, and its about 180-220-degree C temperature requirement is desirable. Total reaction pressure is controlled by the range of about 15 to 40 atmospheric pressure for the vapor pressure of the liquid component contained in a reactor, a carbon monoxide partial pressure, and a hydrogen partial pressure.

[0015] Hereafter, an example of an acetic-acid manufacture process using this invention is explained based on a drawing.

[0016] Drawing 1 is an example of a flow Fig. which shows the reaction-acetic-acid recovery system used according to a carbonylation of a methanol in case an acetic acid is manufactured. Moreover, drawing 2 is a distillation flow Fig. for the acetaldehyde removal by this invention.

[0017] The reaction rough liquid obtained by carrying out a carbonylation reaction under existence of a catalyst, a co-catalyst, a catalyst stabilizer, and a reaction accelerator is pulled out from a reactor (1), and is introduced into a flash plate field (2). A flash plate field (2) is suitably maintained by the pressure of under carbonylation reaction pressure, and the type target at the pressure of 1 - 6 atmospheric pressure. A flash plate field is controlled without heating, cooling or heating cooling, and it is held at the temperature of 100-160 degrees C.

[0018] The catalyst circulation liquid containing the catalyst component which does not evaporate in a flash plate field (2) is processed with hydrogen or a carbon monoxide remaining as it is or if needed, and it circulates through it to a carbonylation reactor (1). the low-boiling point segregation which mentioned above the steamy partition which evaporated in the flash plate field (2) as a steam and/or a liquid -- the first distillation field (3) which is a column is supplied. The first distillation field (3) can also be operated by the low pressure still more highly, although suitably operated by the almost same pressure as a flash plate field (2). The operating temperature of the first distillation field (3) is suitably chosen by the component presentation, the operating pressure and the number of stages, and the amount of reflux which are supplied.

[0019] The purification acetic acid taken out by the first distillation field (Rhine (4 from the pars basilaris ossis occipitalis of 3) or the side face near the pars basilaris ossis occipitalis) is further refined by this contractor through an obvious approach, i.e., dehydration, and de\*\*\*\*\*. Recycling of the distillate gas (5) from the overhead section of the first distillation field (3) which mainly contains some water and acetic acid other than a methyl iodide and methyl acetate is carried out to a carbonylation reactor (1) through Rhine (8) after cooling condensation. If it condenses, the distillate gas (5) from the overhead section will be maintained so that liquids may be separated to the two liquid phase. The upper phase (7) to which the lower phase (6) which uses a methyl

iodide as a principal component uses the water other than a methyl iodide as a principal component including some methyl acetate and acetic acid contains the acetic acid and some methyl acetate other than water. Compared with the solubility to the lower phase (6) of an acetaldehyde, the solubility to an upper phase (7) is remarkably high.

[0020] The upper phase (7) of the overhead section distillate of the first distillation field (3) is supplied to the second distillation field, and distillation separation of the acetaldehyde by this invention is carried out. The distillation separation approach of the acetaldehyde in the second distillation field by this invention is hereafter explained using drawing 2.

[0021] The upper phase (7) of the overhead section distillate of the first distillation field (3) is supplied to the second distillation field (9). In the second distillation field (9), when the distillate gas (10) from the overhead section is made to condense, liquids may be separated to two phases. When not separating liquids, some overhead section distillates [ at least ] are made to flow back in the second distillation field (9), but when separating liquids, it is desirable to make at least one side of the lower phase (11) which uses a methyl iodide as a principal component, and the upper phase (12) which uses water as a principal component flow back.

[0022] Recycling of a part of bottom [ at least ] (13) of the second distillation field (9) and a part of lower phase [ at least ] (11) of an overhead section distillate or an overhead section distillate is carried out to a carbonylation reactor (1) through Rhine (8). Whole-quantity abandonment may be carried out as it is, without considering recycling into the further separation purification and the further process, since the amount of the methyl iodide contained in the upper phase (12) of an overhead section distillate when the acetaldehyde supplied to the second distillation field (9) is condensed is a minute amount. As long as it is required, a part of upper phase [ at least ] (12) of the overhead section distillate of the second distillation field (9) may be supplied to the third distillation field (14), and separation removal of the acetaldehyde may be carried out as gas (16) and/or liquid (17) from the overhead section distillate (15) of the third distillation field (14). In this case, a part of bottom [ at least ] (18) of the third distillation field (14) may be recycled in a carbonylation reactor (1) through Rhine (8), and you may recycle in the suitable location within [ , such as said first distillation field (3) and the second distillation field (9), ] a process.

[0023] The upper phase (7) of the overhead section distillate of the first distillation field (3) supplied to the second distillation field (9) consists of water concentration 5 - 50wt% acetic-acid concentration 20 - 50wt% methyl-acetate concentration 0 - 10wt% methyl-iodide concentration 0.1 - 20wt% including the acetaldehyde not more than 5wt%.

[0024] There should just be 40 or more steps of number of stageses of the distilling column used for the second distillation field (9) with a real number of stages. The distilling column of 60-90 steps of real stages is used preferably. At least one side of the lower phase (11) of an overhead section distillate or an overhead section distillate and an upper phase (12) is used for the reflux to the second distillation field (9), and the reflux ratio is ten or more. The second distillation field (9) is suitably maintained by 1 - 5 atmospheric pressure preferably to the pressure of 1 - 10 atmospheric pressure, and a pan. When the scale of a distilling column becomes large so that the control pressure of the second distillation field (9) is low, the energy which cooling of the distillate gas from the distilling-column overhead section takes becomes huge. On the contrary, the energy which heating with a distilling-column reboiler takes becomes huge, so that the control pressure of the second distillation field (9) is high.

[0025] In addition, alcohol may be supplied to the suitable location of the second distillation field and/or the third distillation field if needed. In this case, the alcohol used is a methanol preferably used also as a raw material, although any alcohol, such as polyhydric alcohol, such as aromatic alcohol, such as alicyclic alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol, a phenol, and benzyl alcohol, and ethylene glycol, is used. These alcohol improves control and/or the solubility of these generated impurities for generating of a metaldehyde and a paraldehyde.

[0026]

[Effect of the Invention] According to this invention, separation removal of the acetaldehyde can be efficiently carried out from the mixed liquor which consists of an acetaldehyde, a methyl iodide, and water.

[0027] Furthermore, in manufacture of the acetic acid by the methanol carbonylating method, the acetaldehyde concentration in a carbonylation reactor can be reduced and the concentration of the carbonyl impurities, such

as an acetaldehyde, a crotonaldehyde, and 2-ethyl crotonaldehyde, and organic iodine compounds, such as hexyl iodide, which are known as an impurity conventionally contained in an acetic acid can be reduced remarkably. moreover, the dehigh-boiling which could reduce the amount of byproductions of a propionic acid remarkably, and was conventionally needed depending on the case -- a column -- simplification and small-scale-izing -- or it is omissible. That is, according to this invention, the acetic acid of the high quality which was not able to be attained at all conventionally can be obtained.

[0028]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although this invention is explained more to a detail based on an example.

[0029]

[The example 1 of a comparison] The model liquid equivalent to the lower phase (6) of the overhead section distillate of the first distillation field (3) containing 670 ppm of acetaldehydes was adjusted, and distillation in the second distillation field (9) was performed using the all DASHOU distilling column of the bore of 40mm, and 80 steps of real stages. Distillation conditions are shown below.

[0030]

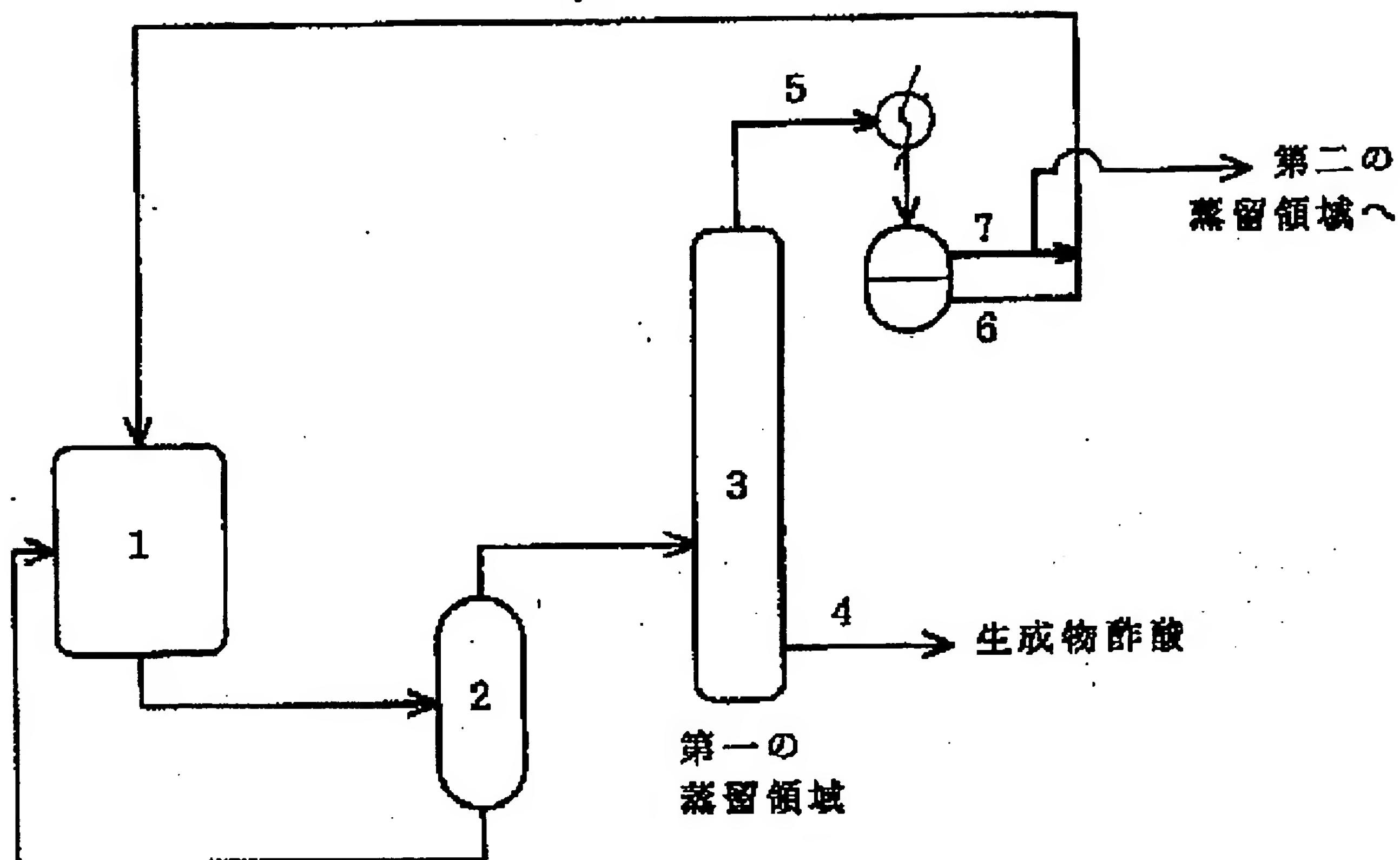
Brewing liquid presentation; methyl iodide 90.4wt% Methyl acetate 4.5wt% Acetic acid 4.6wt% Water 0.4wt% Acetaldehyde 670 ppm Distillation conditions ; \*\*\*\* 3.4 atmospheric pressures (bottom section)

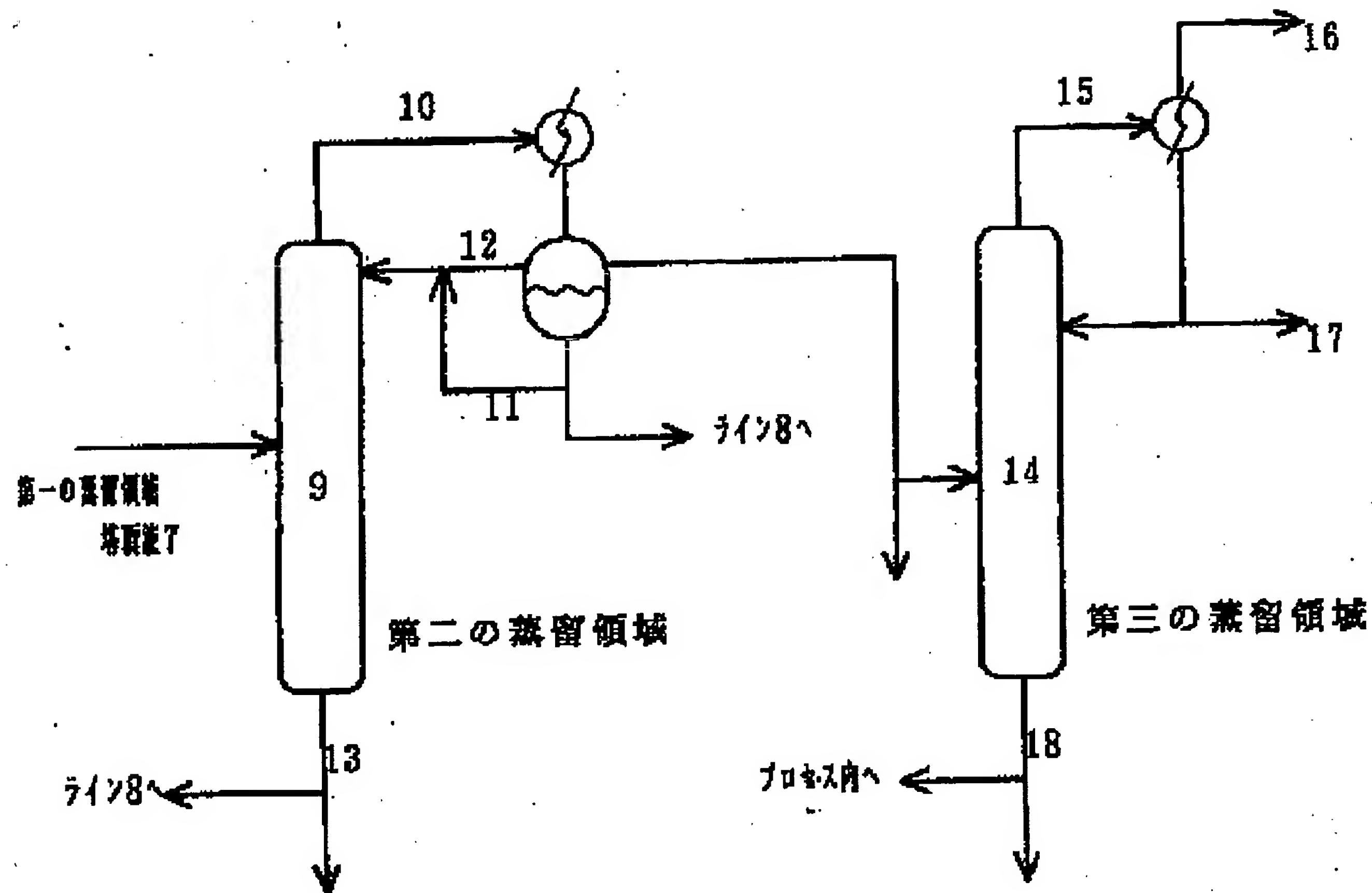
Overhead section reflux temperature 40 degrees C A reflux ratio 183 A charge The 100 sections The amount of sampling From the overhead to the 0.43 sections From a bottom to the 99.6 sections Overhead liquid

presentation; methyl iodide 80.9wt% Methyl acetate 2.9wt% Acetic acid N.D

Water 1.4wt(s)% Acetaldehyde 14.8wt% Bottom presentation; [ Methyl iodide ] 90.5wt(s)% Methyl acetate 4.5wt(s)% An acetic acid 4.6wt(s)% Water

8





[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040590

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.CI.

C07C 19/07

C07B 63/00

C07C 27/28

// C07C 47/09

C07C 53/08

(21)Application number : 07-198290

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.08.1995

(72)Inventor : MORIMOTO YOSHIAKI

NAKAYAMA HIROYUKI

### (54) SEPARATION AND REMOVAL OF ACETALDEHYDE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for easily and sufficiently removing acetaldehyde and efficiently separating methyl iodide and water from a mixed solution consisting of acetaldehyde, methyl iodide and water.

**SOLUTION:** This method for effectively separating and removing acetaldehyde is to distill a mixed solution containing  $\leq$ 5wt.% acetaldehyde,  $\leq$ 10wt.% methyl acetate, 20-50wt.% acetic acid, 0.1-20wt.% methyl iodide and 5-50wt.% water by using a distillation tower having  $\geq$ 40 stages at  $\geq$ 10 refluxing ratio.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]